





THERMOPLASTIC MOULDING COMPOSITIONS OF HIGH IMPACT STRENGTH

Patent number: DE2659357
Publication date: 1978-07-13
Inventor: SCHMITT BURGHARD DIPL CHEM DR; STERZEL
HANS-JOSEF DIPL CHEM D
Applicant: BASF AG
Classification:
- **international:** C08L51/08
- **european:** C08L51/08S; C08L59/02; C08L67/02; C08L69/00;
C08L71/12B; C08L77/00; C08L101/00
Application number: DE19762659357 19761229
Priority number(s): DE19762659357 19761229

Also published as:

 NL7714075 (A)
 GB1590549 (A)
 FR2376189 (A1)
 BE862397 (A)

Abstract not available for DE2659357

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑤

Int. Cl. 2:

C 06 L 51/08

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 26 59 357 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 59 357

⑰

Aktenzeichen: P 26 59 357.7

⑱

Anmeldetag: 29. 12. 76

⑲

Offenlegungstag: 13. 7. 78

⑳

Unionspriorität:

② ③ ① —

⑤

Bezeichnung: Schlagzähe thermoplastische Formmassen

⑦

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑧

Erfinder: Schmitt, Burghard, Dipl.-Chem. Dr., 6520 Worms;
Sterzel, Hans-Josef, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Dannstadt

DE 26 59 357 A 1

Patentanspruch

2659357

Thermoplastische Formmassen mit hoher Zähigkeit, die enthalten

- A) 100 Gewichtsteile eines thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffs,
- B) 1 bis 50 Gewichtsteile eines kautschukelastischen Pfropfcopolymeren, dessen gepfropfter Grundkautschuk eine Glasübergangstemperatur unterhalb -40°C aufweist, sowie
- C) gegebenenfalls bis zu 100 Gewichtsteilen an üblichen Verstärkungsmitteln und/oder Füllstoffen und/oder Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B ein Pfropfcopolymeres enthalten, welches erhalten worden ist durch Polymerisation von

- 1. 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Komponente B, von harte, mit der Komponente A verträgliche Polymerisate bildenden Monomeren oder Monomeren-Gemischen in Gegenwart von
- 2. 90 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Komponente B, von gegebenenfalls modifizierten Organopolysiloxanen und/oder Silikon-Kautschuken.

BASF Aktiengesellschaft



6700 Ludwigshafen, 27.12.1976

Schlagzähe thermoplastische Formmassen

Die Erfindung betrifft Formmassen auf Basis von thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen, die zur Verbesserung ihrer Zähigkeit ein kautschukelastisches Ppropfcopolymeres einge- mischt enthalten.

Thermoplastisch verarbeitbare, teilkristalline Kunststoffe, wie beispielsweise Polyamide, lineare gesättigte Polyester, Poly- acetale, Polyäther und andere, sind bekanntermaßen wertvolle Pro- dukte für die Herstellung von Formkörpern und Formteilen, die sich durch ihre für viele Anwendungen hervorragenden mechanischen Eigen- schaften, wie beispielsweise hohe Steifigkeit, Zug- und Biegefestig- keit, große Oberflächenhärte sowie guten Glanz auszeichnen. Sie besitzen für verschiedene Anwendungen jedoch eine zu geringe Schlagzähigkeit, die wegen der hohen Glastemperatur dieser Kunst- stoffe bei Temperaturen unter 20°C ziemlich rasch absinkt. Für solche Anwendungsbereiche ist es indessen wünschenswert, daß die- se Produkte auch bei niedrigen Umgebungstemperaturen noch eine gute Schlagzähigkeit besitzen. Dabei sollen jedoch die anderen vorteilhaften mechanischen Eigenschaften dieser Kunststoffe nicht oder nur in tragbarem Maße verschlechtert werden.

Es ist schon verschiedentlich empfohlen worden, die Schlagzähig- keit von thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunst- stoffen durch Zumischen von kautschukelastischen Ppropfcopolymeren, die eine Glasübergangstemperatur unterhalb von -20°C aufweisen, zu verbessern. So sind u.a. mit solchen kautschukelastischen Ppropfcopolymerisaten schlagzäh modifizierte Polyester-Formmassen (DT-OS 24 44 584), Polyamid-Formmassen (DT-OS 24 35 266) und Poly- oxymethylen-Formmassen (DT-OS 19 31 392 und DT-OS 19 64 156) be- kannt. Als kautschukelastische Ppropfcopolymere zur Verbesserung der Schlagzähigkeit sollen gemäß diesen Druckschriften insbesondere

solche Pfropfcopolymere eingesetzt werden, die auf einen vernetzten, gesättigten Polyacrylester-Kautschuk Styrol, Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäureester aufgefropft enthalten. Solche Formmassen besitzen wohl bereits eine verbesserte Schlagzähigkeit auch bei tieferen Temperaturen, ohne daß dabei die anderen vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der teilkristallinen Kunststoffe wesentlich beeinträchtigt werden. Gleichwohl sind jedoch diese Formmassen in ihrer Kälteschlagzähigkeit wegen der relativ hohen Glasübergangstemperaturen der bei der Herstellung der Pfropfcopolymeren üblicherweise eingesetzten vernetzten Polyacrylat-Kautschuke, die im allgemeinen nicht unter etwa -40°C liegen, begrenzt. Mischt man den thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen andererseits Pfropfcopolymerisate zu, die einen Polybutadien-Kautschuk (Glasübergangstemperatur von etwa -80°C) als Pfropfgrundlage enthalten, wie es beispielsweise in der DT-OS 19 31 392 beschrieben wird, so läßt sich zwar aufgrund der niedrigeren Glasübergangstemperatur des Polybutadien-Kautschuks im Vergleich zu den Polyacrylat-Kautschuken die Kälteschlagzähigkeit der Formmassen noch etwas verbessern. Die Produkte besitzen jedoch wegen der Unsättigungen im Kautschuk nur eine ungenügende Witterungs- und Alterungsbeständigkeit und zeigen keine Farbstabilität, sie neigen vielmehr in der Wärme und am Licht zu Verfärbungen.

Obwohl die bisher beschriebenen thermoplastischen Formmassen auf der Basis von schlagzäh modifizierten Polyestern, Polyacetalen, Polyäthern oder Polyamiden jede für sich eine Reihe von guten Eigenschaften und viele Vorteile besitzen, ist es bisher noch nicht gelungen, Massen auf Basis von thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen mit hoher Schlagzähigkeit herzustellen, welche eine möglichst optimale Kombination der gewünschten mechanischen Eigenschaften aufweisen und gleichzeitig gute Witterungs- und Alterungsbeständigkeit, hohe Kälteschlagzähigkeit, hohe Oberflächengüte, reine Eigenfarbe und hohe Farbstabilität besitzen, ohne daß dabei die ursprünglichen Eigenschaften der thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffe wesentlich beeinträchtigt werden.

Es wurde nun gefunden, daß vorteilhafte Formmassen auf Basis von thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen mit einer solchen optimalen Kombination der mechanischen Eigenschaften erhalten werden, wenn man zur Schlagzähmodifizierung der teilkristallinen Kunststoffe kautschukelastische Pfropfcopolymere einsetzt, die dadurch erhalten worden sind, daß man in Gegenwart eines Organopolysiloxans und/oder eines Silikon-Kautschuks solche Monomeren oder Monomer-Mischungen polymerisiert, die harte, glasartige, mit den thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen verträgliche Polymerisate bilden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend thermoplastische Formmassen mit hoher Zähigkeit, die enthalten

- A. 100 Gewichtsteile eines thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffes,
- B. 1 - 50 Gewichtsteile eines kautschukelastischen Pfropfcopolymeren, dessen gepfropfter Grundkautschuk eine Glasübergangstemperatur unterhalb -40°C aufweist, sowie
- C. gegebenenfalls bis zu 100 Gewichtsteilen an üblichen Verstärkungsmitteln und/oder Füll- und/oder Zusatzstoffen.

Die Formmassen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente B ein Pfropfcopolymeres enthalten, welches erhalten worden ist durch Polymerisation von

- 1. 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Komponente B, von harte, mit der Komponente A verträgliche Polymerisate bildenden Monomeren oder Monomergemischen in Gegenwart von
- 2. 90 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Komponente B, eines gegebenenfalls modifizierten Organopolysiloxans und/oder Silikon-Kautschuks.

Die teilkristallinen Kunststoffe, die für die Zwecke der Erfindung als Komponente A verwendet werden können, sollen thermoplastisch verarbeitbar sein. Das bedeutet, daß die Verarbeitungs- bzw. Plastifiziertemperaturen dieser Kunststoffe unter etwa 320°C, im allgemeinen im Bereich von 150°C bis 300°C, liegen sollen. Wegen der abnehmenden thermischen Stabilität der einzumischenden kautschukelastischen Pfcopolymeren sind höhere Verarbeitungstemperaturen nur bedingt anwendbar.

Unter teilkristallinen Kunststoffen sollen im Rahmen dieser Erfindung alle Kunststoffe verstanden werden, die einen Kristallinitätsgrad im Bereich von 5 bis 95 % besitzen und entweder direkt bei der Verarbeitung teilkristallin anfallen oder durch Temperung teilkristallin erhalten werden können. Die Kristallinität der Kunststoffe wird nach den üblichen Methoden entweder röntgenographisch durch Dichtemessungen oder differentialkalorimetrisch bestimmt. Als Komponente A der erfindungsgemäßen Formmassen kommen dabei vorzugsweise die Polyamide, die Polyester, die Polyacetale, die Polyäther sowie die Polycarbonate in Betracht.

Geeignete Polyamide sind beispielsweise lineare Polykondensate von Lactamen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie übliche Polykondensate aus Diaminen und Dicarbonsäuren, wie 6,6-, 6,8-, 6,9-, 6,10-, 6,12-, 8,8-, 12,12-Polyamid. Weiter sind zu nennen Polyamid 6, Polyamid 11 und Polyamid 12, die aus den entsprechenden Lactamen hergestellt werden. Darüberhinaus kommen Polykondensate aus aromatischen Dicarbonsäuren, wie Isophthalsäure, Terephthalsäure mit Diaminen, wie Hexamethylendiamin oder Octamethylendiamin, Polykondensate aus araliphatischen Ausgangsstoffen, wie m- und p-Xylylendiaminen und Adipinsäure, Korksäure und Sebazinsäure, sowie Polykondensate auf Basis von alicyclischen Ausgangsstoffen, wie Cyclohexandicarbonsäure, Cyclohexandiessigsäure, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan, in Betracht. Die Polyamide haben vorzugsweise eine relative Viskosität von 2,30 bis 3,60, gemessen 1%ig in konzentrierter Schwefelsäure bei 25°C.

2659357

Die linearen gesättigten Polyester, die als Komponenten B in Betracht kommen, können entweder durch Polykondensation von Hydroxycarbonsäure erhalten werden oder aber vorzugsweise aus einer Dicarbonsäure und gesättigten Diolen aufgebaut sein. Bevorzugt werden Polyester aus einer aromatischen Dicarbonsäure, insbesondere Terephthalsäure, und gesättigten aliphatischen Diolen, wie z.B. Äthylenglykol oder Butandiol-1,4. Polybutylenterephthalat ist besonders günstig. Man kann auch modifizierte Polybutylenterephthalate verwenden, die neben Terephthalsäure noch andere aromatische oder auch aliphatische Dicarbonsäuren, z.B. Naphthalindicarbonsäure-2,6 oder Adipinsäure, als Grundeinheiten enthalten. Ferner können modifizierte Polybutylenterephthalate eingesetzt werden, die neben Butandiol-1,4 noch andere aliphatische Dirole enthalten, wie beispielsweise Neopentylglykol, Äthylenglykol oder Hexandiol-1,6. Die Polyester sollen im allgemeinen eine relative Viskosität (gemessen in einer 0,5%igen Lösung Phenol/o-Dichlorbenzol 60:40 bei 25°C) zwischen 1,44 und 1,95, vorzugsweise zwischen 1,50 und 1,75, besitzen.

Als Beispiele für Polyacetale, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, seien insbesondere die Oxymethylenpolymeren genannt, wobei das Polyoxymethylen von besonderer Bedeutung ist. Geeignet sind aber auch Oxymethylen-Copolymere, die neben Oxymethylengruppen bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.%, andere Oxyalkylengruppen, beispielsweise die Oxyäthylen-, die Trimethylenoxid- oder vorzugsweise die Tetramethylenoxid-Gruppe, enthalten. Auch Terpolymere sind geeignet. Bevorzugt werden Oxymethylen-Homopolymerisate eingesetzt, deren Molekülendgruppen durch Veresterung, Verätherung oder einen anderen üblichen Kettenverschluß gegen Abbau stabilisiert sind. Die Oxymethylenpolymerisate haben üblicherweise einen Schmelzpunkt oberhalb 130°C.

Als Polyäther kommen hauptsächlich Polyarylenäther in Betracht, wobei die Polyphenylenoxide besonders hervorzuheben sind. Bevorzugt ist das Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid, wobei es angebracht sein kann, zur Erniedrigung seiner Schmelzviskosität und damit zur Ver-

besserung seiner Verarbeitbarkeit dem Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid 10 bis 90 Gew.% an Polystyrol (bezogen auf die Mischung aus Polyphenylenoxid und Polystyrol) zuzumischen.

Als Polycarbonat für die Komponente A der erfindungsgemäßen Formmassen wird bevorzugt Poly-2,2-propan-bis-(4-phenyl)-carbonat eingesetzt, welches nach üblichen Verfahren durch Umsetzung von Phosgen oder Diphenylcarbonat mit 2,2-(Diphenyl-4,4'-dihydroxy)-propan hergestellt wird. Andere bevorzugte Polycarbonate enthalten als zusätzliche Comonomere Tetrachlorbisphenol-A, wodurch die Brandbeständigkeit der Formmassen erhöht wird.

Wesentliches Merkmal der neuen Formmassen ist ihr Gehalt an der Komponente B, d.h. an kautschukelastischen Pffropfcopolymeren, die als kautschukelastischen Bestandteil ein Organopolysiloxan und/oder Silikon-Kautschuk enthalten. Unter Pffropfcopolymeren sollen Produkte verstanden werden, die durch Polymerisation von harte, mit der Komponente A verträgliche Polymerisate bildenden Monomeren in Gegenwart des Organopolysiloxans und/oder des Silikonkautschuks erhältlich sind, wobei ein wesentlicher Teil der Monomeren auf das Organopolysiloxan und/oder den Silikon-Kautschuk aufgepfropft ist. Die Herstellung derartiger Pffropfcopolymere ist im Prinzip bekannt und beispielsweise in der DT-OS 23 21 904 beschrieben.

Für die Zwecke der Erfindung sind prinzipiell alle Pffropfcopolymeren der oben bezeichneten Art geeignet, sofern sie kautschukelastische Eigenschaften besitzen und sofern die Glasübergangstemperatur des gepfropften Organopolysiloxans und/oder Silikonkautschuks unterhalb von -40°C , insbesondere zwischen -130 und -40°C , vorzugsweise zwischen -80° und -130°C liegt. Die Ermittlung der Glasübergangstemperatur kann dabei nach den bei B. Vollmer, Grundriß der makromolekularen Chemie, Seiten 406 bis 410, Springer-Verlag, Heidelberg (1962), angegebenen Methoden erfolgen.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden kautschukelastischen Pffropfcopolymere geht man von Organopolysiloxanen und/oder Silikon-Kautschuken aus. Unter Silikon-Kautschuk sind dabei

die bereits vernetzten Organopolysilixane zu verstehen. Die Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke werden dann mit den nachfolgend näher beschriebenen, harte Polymerisate bildenden Monomeren gepfropft, d.h. man polymerisiert diese Monomeren in Gegenwart des Organopolysiloxans und/oder Silikon-Kautschuks. Als Beispiel für ein geeignetes Organopolysiloxan, das für die Herstellung der Pfropfcopolymeren eingesetzt werden kann, sei das Polydimethylsiloxan genannt. Vorteilhafte Pfropfcopolymere erhält man, wenn man von modifizierten Organopolysiloxanen und/oder modifizierten Silikon-Kautschuken ausgeht, beispielsweise solchen, die seitenständige Vinyl- und/oder Allyl-Gruppen aufweisen, wie es u.a. in der DT-OS 23 21 904 beschrieben ist. Durch die seitenständigen Vinyl- und/oder Allyl-Gruppen wird die Pfropfung der Organopolysiloxane bzw. des Silikon-Kautschuks durch die Monomeren verbessert.

Besondere günstige Ergebnisse erhält man, wenn man bei der Herstellung der kautschukelastischen Pfropfcopolymere (Komponente B) von Organopolysiloxanen und/oder Silikon-Kautschuken ausgeht, die radikalisch angreifbare Gruppen, die zum Wasserstoff- oder Halogen-Transfer fähig sind, und/oder seitenständige Acryl- und/oder Methacryl-Gruppen enthalten, wie es in der Patentanmeldung P 25 39 572.6 beschrieben ist. Unter radikalisch angreifbaren Gruppen, die zum Wasserstoff-Transfer fähig sind, sind dabei solche Gruppen zu verstehen, die ein reaktives Wasserstoffatom enthalten, welches durch Radikale abstrahiert werden kann. Hierzu gehören in erster Linie silanisch gebundener Wasserstoff, aber auch organische Gruppen, die reaktive, abstrahierfähige Wasserstoff-Atome enthalten, wie etwa der p-Äthylbenzolrest oder der Benzoylrest. Entsprechend sind radikalisch angreifbare Gruppen, die zum Halogen-Transfer fähig sind, solche Gruppen, die ein Chlor- oder Brom-Atom enthalten, welches mit freien Radikalen eine Transfer-Reaktion eingehen kann. Hierzu gehören neben dem silanisch gebundenen Chlor oder Brom auch die Alkyl-, Aralkyl- und Cycloalkyl-Gruppen, die aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenes Chlor bzw. Brom enthalten. Als besonders günstig haben sich Organopolysiloxane und/oder

Silikon-Kautschuke erwiesen, die als pfropfaktive Gruppen seitenständige Acryl- und/oder Methacryl-Gruppen aufweisen.

Die für die Herstellung der kautschukelastischen Pfropfcopolymeren einzusetzenden Organopolysiloxane haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von 20 000 bis 1 000 000, vorzugsweise zwischen 50 000 und 600 000 (Gewichtsmittel des Molekulargewichts, bestimmt in Bromcyclohexan); werden Silikon-Kautschuke eingesetzt, so besitzen diese im allgemeinen einen Quellungsgrad von 5 bis 40. Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke mit radikalisch angreifbaren, zum Wasserstoff- oder Halogen-Transfer befähigten Gruppen und/oder seitenständigen Acryl- und/oder Methacryl-Gruppen gemäß der Patentanmeldung P. 25 39 572.6 sollen 0,0001 bis 0,6, vorzugsweise 0,0001 bis 0,02, der radikalisch angreifbaren und/oder der Acryl- und/oder Methacryl-Gruppen pro Grundbaustein des Organopolysiloxans bzw. des Silikon-Kautschuks enthalten. Das bedeutet, daß auf etwa jedes 2. bis 10 000., vorzugsweise jedes 50. bis 10 000. Silicium-Atom des Organopolysiloxans bzw. des Silikon-Kautschuks eine radikalisch angreifbare Gruppe und/oder eine seitenständige Acryl- und/oder Methacryl-Gruppe entfällt. Insbesondere günstig ist eine Anzahl von 0,001 bis 0,02 der radikalisch angreifbaren Gruppen und/oder der seitenständigen Acryl- und/oder Methacryl-Gruppen pro Grundbaustein der Kautschukkomponente. Die Herstellung der Organopolysiloxane bzw. des Silikon-Kautschuks, wie sie für die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Pfropfcopolymeren verwendet werden können, ist an sich bekannt und kann nach den üblichen Methoden vorgenommen werden.

Selbstverständlich lassen sich als Pfropfgrundlage für die Herstellung der kautschukelastischen Pfropfcopolymeren auch Silikon-Copolymerisate verwenden. Die radikalisch angreifbaren, zum Wasserstoff- oder Halogen-Transfer befähigten Gruppen und/oder die Acryl- und/oder Methacryl-Gruppen sind wesentlich für die nachfolgende Pfropfung der Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke. Diese Gruppen dienen - je nach der Reaktivität in unterschiedlichem Maß - als Pfropfungsstellen, an denen nachfolgend das Polymermolekül weiter wächst.

Die Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke werden zur Herstellung der kautschukelastischen Pfropfcopolymere mit den harten, mit der Komponente A verträgliche Polymerisate bildenden Monomeren gepfropft. Hierzu polymerisiert man die harte, mit der Komponente A verträgliche Polymerisate bildenden Monomeren in Gegenwart der Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke in der für die Herstellung von schlagzäh modifizierten Polymerisaten üblichen und an sich bekannten Art und Weise. Für die Pfropfung der Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke kommen alle die Monomeren bzw. Monomer-Mischungen in Betracht, die solche harten, glasartigen Polymerisate zu bilden vermögen, die mit den thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen (Komponente A) verträglich sind. Als Maß für die Verträglichkeit kann dabei in erster Näherung der Löslichkeitsparameter δ der Polymerisate herangezogen werden. Der Löslichkeitsparameter δ von Polymerisaten ist dabei in der bei J.H. Hildebrand und R.L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, 3. Ausgabe (1950), Reinhold-Publishers, New York, beschriebenen Weise definiert. Er kann nach K.L. Hoy, Journal of Paint Technology, Bd. 42 (1970), Seite 76 aus den Gruppen- und Bindungsincrementen der Polymerisate bestimmt werden. Dementsprechend sollen die Monomeren bzw. Monomeren-Mischungen für die Pfropfung der Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke so ausgewählt werden, daß die aus ihnen hergestellten Polymerisate den gleichen bzw. nahezu den gleichen Löslichkeitsparameter besitzen wie die zu modifizierenden thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffe (Komponente A). Ein weiteres Erfordernis ist, daß die zur Pfropfung der Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke verwendeten Monomeren solche Polymerisate bilden, die bei den Verarbeitungstemperaturen der teilkristallinen Kunststoffe (Komponente A) eine hinreichende thermische Stabilität besitzen.

Als Monomere für die Pfropfung der Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke kommen insbesondere in Betracht: Styrol; die seitenkettensubstituierten Styrole, wie α -Methylstyrol; die kernalkylierten Styrole, wie beispielsweise Vinyltoluol; Alkylacrylate, die sich von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen herleiten, wie beispielsweise Äthylacrylat, Propylacrylat oder n-Butylacrylat;

die Methacrylsäurealkylester, die sich von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ableiten, wie beispielsweise Methylmethacrylat und Äthylmethacrylat; Acrylnitril und Methacrylnitril; sowie Gemische dieser Monomeren. Es ist vorteilhaft, wenn die Pffropfcopolymeren einen beträchtlichen Gehalt an polaren Gruppen aufweisen. Zweckmäßig wählt man daher für die Pffropfung Monomere oder Monomergemische aus, die zu mehr als 10 Gew.%, bezogen auf die zu pffropfenden Monomeren, aus (Methy-)Acrylsäureestern und/oder (Meth-)Acrylnitril bestehen.

Vorzugsweise werden Monomermischungen aus Styrol und Acrylnitril eingesetzt, wobei sich der Acrylnitril-Gehalt dieser Mischungen nach dem gewünschten und geforderten Löslichkeitsparameter σ richtet und im allgemeinen zwischen 10 und 70 Gew.%, bezogen auf die Monomeren-Mischung, liegt. In diesen Mischungen kann das Styrol auch ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Äthylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat und/oder Äthylmethacrylat ersetzt werden. Entsprechend kann das Acrylnitril in geeigneter Weise ganz oder teilweise durch Methacrylnitril ersetzt werden. Derartige Monomermischungen eignen sich beispielsweise - je nach ihrer Zusammensetzung - für die Herstellung von kautschukelastischen Pffropfcopolymeren, die zur Modifizierung von Polyamiden, Polyestern, Polycarbonaten oder Polyäthern herangezogen werden sollen. Wird als Komponente A in den erfindungsgemäßen Mischungen beispielsweise Polybutylenterephthalat oder Polyäthylenterephthalat eingesetzt, so kann zur Pffropfung der Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke auch Methylmethacrylat alleine verwendet werden. Der Einsatz von Methacrylnitril als alleinigem Pffropfmonomeren empfiehlt sich beispielsweise beim Einsatz von Polyoxymethylen als Komponente A.

Für die Herstellung der kautschukelastischen Pffropfcopolymeren polymerisiert man im allgemeinen 10 bis 50 Gew.% der Monomeren bzw. Monomeren-Gemische in Gegenwart von 90 bis 50 Gew.% des Organopolysiloxans und/oder Silikon-Kautschuks. Vorzugsweise werden bei der Herstellung der kautschukelastischen Pffropfcopolymere Pffropfgrade zwischen 30 und 40 Gew.%, bezogen auf das kautschukelastische

12

2659357

Pfropfcopolymere, eingehalten. Die Pfropfpolymerisation selber erfolgt, wie bereits erwähnt, in der für die Herstellung von kautschukelastischen Pfropfcopolymeren üblichen und an sich bekannten Art und Weise. Sie kann in Substanz, Lösung oder wässriger Dispersion durchgeführt werden; es sind auch kombinierte Polymerisationsverfahren möglich, bei denen zunächst in Substanz oder Lösung anpolymerisiert wird und anschließend die Polymerisation in wässriger Dispersion zu Ende geführt wird. Für die Pfropfpolymerisation können dabei die üblichen Polymerisations-Hilfsstoffe, wie beispielsweise radikalische Initiatoren, Regler, Dispergiermittel etc. verwendet werden. Vorzugsweise wird die Polymerisation der Monomeren bzw. der Monomergemische in Gegenwart der Organopolysiloxane und/oder Silikon-Kautschuke nach einem reinen Suspensions- oder Emulsions-Polymerisationsverfahren durchgeführt, wie sie für die Herstellung der ABS- oder ASA-Polymerisate bekannt und beschrieben sind. Hierzu wird eine Mischung der Monomeren mit dem Organopolysiloxan und/oder dem Silikon-Kautschuk, der dabei möglichst feinteilig vorliegen soll, in Wasser unter Zusatz der üblichen Emulgier- bzw. Suspendierhilfsmittel dispergiert und dann bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 40 und 80°C, polymerisiert. Bei der Polymerisation in wässriger Emulsion verwendet man wasserlösliche Initiatoren, wie organische Peroxide, Percarbonate, Persulfate, Perborate oder Redoxkatalysatoren; bei der Polymerisation in wässriger Suspension werden zweckmäßigerweise monomerlösliche organische Peroxide, wie beispielsweise Benzoylperoxid, Dicumylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid und Azodisobutyronitril, eingesetzt. Beispiele für Emulgatoren sind die Alkyl- oder Aralkylsulfonate oder -sulfate oder auch die Salze von Fettsäuren in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.%; als Suspendier-Hilfsmittel können die üblichen Schutzkolloide, wie beispielsweise Methylcellulose, Oxypropylcellulose, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon eingesetzt werden. Bevorzugt geschieht die Herstellung der kautschukelastischen Pfropfcopolymere in wässriger Emulsion, wie es beispielsweise in den deutschen Patentschriften 12 60 135 und 12 38 207 für die Herstellung von ABS- oder ASA-Polymerisaten beschrieben ist.

Die kautschukelastischen Pffropfcopolymeren werden den thermo-
plastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen in solchen
Mengen zugemischt, daß die neuen Formmassen auf 100 Gewichtsteile
der Komponente A 1 bis 50 Gewichtsteile, vorteilhaft 5 bis 20 Ge-
wichtsteile, der Komponente B enthalten. Insbesondere günstig ist
ein Gewichtsverhältnis der Komponenten A und B von 9 : 1. Der Ein-
satz von mehr als 50 Gewichtsteilen der beschriebenen kautschuk-
elastischen Pffropfcopolymeren auf 100 Gewichtsteile der thermo-
plastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffe ist nicht
von Vorteil, da hierdurch die Schlagzähigkeit der Formmassen zwar
weiter vergrößert wird, der E-Modul und die Zugspannung bei Reiß-
dehnung dann jedoch so klein werden, daß sie für viele Anwendungen
nicht ausreichen.

Im Falle des Einsatzes von Polyestern, wie Polyäthylenterephthalat
oder Polybutylenterephthalat, als Komponente A kann weiterhin für
bestimmte Zwecke der Zusatz von Nukleierungsmitteln nützlich sein,
um die Kristallisationsgeschwindigkeit der Polyester bei der Ver-
arbeitung zu fördern. Als Nukleierungsmittel können die bekannten
Stoffe, wie Calciumcarbonat, Aluminiumsilikat oder Talkum zugefügt
werden. Die Zugabe der Nukleierungsmittel kann an verschiedenen
Stellen des Herstellungsprozesses der Formmassen erfolgen. So kann
man das Nukleierungsmittel beispielsweise während der Herstellung
der Polyester zugeben. Man kann es aber auch zusammen mit den
kautschukelastischen Pffropfcopolymeren und gegebenenfalls anderen
Zusätzen dem fertigen Polyester zumischen.

Der Zusatz der beschriebenen kautschukelastischen Pffropfcopolymeren
erweist sich auch im Fall von Formmassen auf Basis von gefüllten
und/oder verstärkten thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristal-
linen Kunststoffen als geeignet, die Schlagzähigkeit zu erhöhen.
Die erfindungsgemäßen Formmassen können somit neben den Komponenten
A und B auf 100 Gewichtsteile der Komponente A gegebenenfalls noch
bis zu 100 Gewichtsteile an üblichen Verstärkungsmittel und/oder
Füllstoffen und/oder Zusatzstoffen enthalten.

2659357

Als verstärkend wirkende Füllstoffe kommen solche in Frage, durch die die Steifigkeit der thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffe erhöht wird. Bevorzugt sind dabei faserförmige Stoffe, insbesondere Glasfasern aus alkaliarmem E-Glas mit einem Faserdurchmesser zwischen 8 bis 14 μ und einer Glasfaserlänge im Spritzgußfertigteil zwischen 0,01 und 0,5 mm. Die Glasfasern können als Endlosfaser oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt werden, wobei die Fasern mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem auf Silanbasis ausgerüstet sein können.

Es können aber auch andere faserförmige Verstärkungsmaterialien, wie Kohlenstoff-Fasern, K-Titanateinkristallfasern, Gipsfasern, Aluminiumoxidfasern oder Asbest eingearbeitet werden. Nichtfaserige Füllstoffe, wie z.B. Glaskugeln, Hohlglaskugeln oder Kreide, Quarze, natürliche oder kalzinierte Kaoline, sind ebenso bevorzugt wie Kombinationen dieser Materialien mit Glasfasern. Diese Füllstoffe können wie die Glasfasern ebenfalls mit einer Schlichte und/oder einem Haftvermittler oder Haftvermittlersystem versehen sein. Zusätzlich zu oder anstelle der Verstärkungsmittel können die erfindungsgemäßen Formmassen gegebenenfalls auch weitere Füllstoffe, wie beispielsweise Metallpulver, Kohlenstoffpulver, vorzugsweise Graphitpulver mit Korngrößen zwischen 0,1 und 100 μ , sowie mineralische Füllstoffe, wie Talkum oder Bariumsulfat enthalten.

Weiterhin können den erfindungsgemäßen Formmassen noch flammhemmende Additive auf Basis von elementarem rotem Phosphor, Phosphorverbindungen, Halogen- und Stickstoffverbindungen, Antimonoxide, Eisenoxide, Zinkoxid, weiterhin noch Farbstoffe und Farbpigmente, Stabilisatoren gegen thermische, thermooxidative und UV-Schädigung, Wachse, Gleit- und Verarbeitungshilfsmittel, die ein störungsfreies Extrudieren und Spritzgießen gewährleisten, sowie Antistatika zugemischt werden. Auch in diesen Fällen kann das durch das Einmischen dieser Zusatzstoffe üblicherweise stark erniedrigte Schlagzähigkeitsniveau der teilkristallinen Kunststoffe durch das erfindungsgemäße Zumischen der beschriebenen kautschukelastischen Pfcopolymeren stark verbessert und wieder in die Nähe des Ausgangsniveaus angehoben werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen sind die für das Vermischen von thermoplastischen Polymerisaten üblichen Verfahren anwendbar. Die Herstellung kann beispielsweise in jeder beliebigen geeigneten Mischvorrichtung, z.B. mittels Walzen, Kalandern, Knetern oder Extrudern, erfolgen. Die Mischtemperaturen liegen zweckmäßigerweise oberhalb des Kristallitschmelzpunktes der teilkristallinen Kunststoffe und betragen im allgemeinen 150 bis 320°C, vorzugsweise 170 bis 300°C. Dabei werden die Polymeren aufgeschmolzen und gegebenenfalls zusammen mit den anderen beschriebenen Zusätzen intensiv vermischt. Wegen der guten Verträglichkeit der Komponenten A und B ist es jedoch auch möglich, eine pulverförmige Mischung aus den Komponenten ohne vorherigen Aufschmelzvorgang direkt durch eine Spritzgußmaschine zu verarbeiten. Dabei wird allein durch die Schnecke der Spritzgußmaschine eine homogene Mischung erzielt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen auf Basis der thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffe sollen möglichst wenig Feuchtigkeit enthalten, vorzugsweise weniger als 0,02 Gew. %.

Die Verarbeitungsstabilität der thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffe wird durch den Zusatz der beschriebenen kautschukelastischen Pfcopolymeren nicht negativ beeinflusst. Die Verarbeitung der neuen Formmassen durch Extrusion oder Spritzgießen erfolgt vorzugsweise im Temperaturbereich von 170 bis 300°C, wobei die Formtemperatur zwischen 50 und 150°C liegen sollte.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich vor allem durch die Kombination ihrer guten mechanischen Eigenschaften aus. Sie besitzen neben einer guten Witterungs- und Alterungsbeständigkeit gleichzeitig eine hohe Kälteschlagzähigkeit, wobei die ursprünglichen mechanischen Eigenschaften der thermoplastisch verarbeitbaren teilkristallinen Kunststoffe, wie Reißfestigkeit, Streckfestigkeit oder Elastizitäts-Modul nicht bzw. nur in geringem Maße beeinträchtigt werden. Ferner besitzen die Formmassen eine hohe Farbstabilität und zeigen im unpigmentierten Zustand eine sehr reine Eigenfarbe. Aus diesen Formmassen lassen sich teilkristalline,

dimensionsstabile Formkörper erhalten, die eine geringe Feuchtheitsaufnahme, große Lösungsmittelbeständigkeit und hohe Oberflächenqualität haben. Die erfindungsgemäßen Formmassen lassen sich nach den üblichen Verfahren für die Thermoplastverarbeitung, wie Extrusion und Spritzgießen, zu Gehäusen, Behältern, Schalen, Zahnrädern, Maschinenteilen, Spulenkörpern, Gleitelementen, Rohren, Stangen, Schläuchen etc. verarbeiten.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Die in den Beispielen eingesetzten kautschukelastischen Ppropfcopolymeren (Komponente B) wurden durch wässrige Emulsions-Polymerisation der in den Beispielen angegebenen Monomeren bzw. Monomergemische in Gegenwart eines seitenständige Acrylgruppen enthaltenden Polydimethylsiloxans mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von etwa 560 000 und einer Glasübergangstemperatur von -120°C erhalten. Die so hergestellten Ppropfcopolymeren wurden mit verschiedenen thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen (Komponente A) bei den in den Beispielen angegebenen Mischtemperaturen in einem Doppelschneckenextruder in einem Gewichtsverhältnis von teilkristalliner Kunststoff (Komponente A) : Propfcopolymer (Komponente B) von 9 : 1 gemischt und anschließend granuliert. Dieses Granulat wurde getrocknet, bis der Feuchtigkeitsgehalt unter 0,02 % lag. Das Granulat wurde dann mittels einer Schneckenspritzgußmaschine bei den angegebenen Masse- und Formtemperaturen zu Normkleinstäben und Schulterstäben verspritzt. An den Normkleinstäben wurde die Kerbschlagzähigkeit der Produkte nach DIN 53 453, an den Schulterstäben der E-Modul der Formmassen nach DIN 53 457 bestimmt.

Beispiel 1

Komponente A: Polyamid-6 mit einer relativen Viskosität von 2,57 (gemessen in 1%iger Lösung in 98%iger Schwefelsäure bei 25°C)

Komponente B: Pfropfcopolymeres aus 100 Teilen des Organopolysiloxans und 60 Teilen einer Monomermischung aus 50 % Styrol und 50 % Acrylnitril.

Mischtemperatur von A und B: 240°C

Spritzgußbedingungen zur Herstellung der Prüfkörper: Massetemperatur 250°C, Formtemperatur 60°C.

Beispiel 2

Komponente A: Polyamid-6,6 einer relativen Viskosität von 2,50 (gemessen in 1%iger Lösung in 98%iger Schwefelsäure bei 25°C)

Komponente B: Pfropfcopolymeres aus 100 Teilen des Organopolysiloxans und 50 Teilen einer Monomermischung von 40 % Styrol und 60 % Acrylnitril.

Mischtemperatur von A und B: 270°C

Spritzgußbedingungen für die Herstellung der Prüfstäbe: Massetemperatur 290°C, Formtemperatur 60°C.

Beispiel 3

Komponente A: Polyoxymethylen mit einem Schmelzindex von 13 g/10 min., gemessen nach DIN 53 736 (190°C/2,16 kg).

Komponente B: Pfropfcopolymeres aus 100 Teilen des Organopolysiloxans und 50 Teilen einer Monomermischung aus 70 % Styrol und 30 % Acrylnitril.

Mischtemperatur von A und B: 190°C

Spritzgußbedingungen für die Herstellung der Prüfkörper: Massetemperatur 200°C, Formtemperatur 60°C.

Beispiel 4

Komponente A: Polyäthylenterephthalat mit einer relativen Viskosität von 1,55 (gemessen in 0,5%iger Lösung von Phenol/o-Dichlorbenzol 60:40 bei 25°C).

Komponente B: Pfropfcopolymeres aus 100 Teilen des Organopolysiloxans und 70 Teilen einer Monomer-Mischung aus 75 % Styrol und 25 % Acrylnitril.

Mischtemperatur von A und B: 280°C

Spritzgußbedingungen für die Herstellung der Prüfkörper: Massetemperatur 300°C, Formtemperatur 140°C.

Beispiel 5

Komponente A: Polybutylenterephthalat mit einer relativen Viskosität von 1,63 (gemessen in 0,5%iger Lösung von Phenol/o-Dichlorbenzol 60:40 bei 25°C).

Komponente B: Pfropfcopolymeres aus 100 Teilen des Organopolysiloxans und 70 Teilen einer Monomermischung aus 75 % Styrol und 25 % Acrylnitril.

Mischtemperatur von A und B: 240°C

Spritzgußbedingungen für die Herstellung der Prüfkörper: Massetemperatur 255°C, Formtemperatur 60°C.

Beispiel 6

Komponente A: Polycarbonat auf Basis von 2,2-(Diphenyl-4,4'-dihydroxy)-propan mit einer relativen Viskosität von 1,33 (gemessen in 0,5%iger Lösung von Phenol/o-Dichlorbenzol 60:40 bei 25°C).

Komponente B: Pfropfcopolymeres aus 100 Teilen des Organopolysiloxans und 60 Teilen einer Monomermischung aus 75 % Styrol und 25 % Acrylnitril.

Mischtemperatur von A und B: 280°C

Spritzgußbedingungen für die Herstellung der Prüfkörper: Massetemperatur 290°C, Formtemperatur 60°C.

Beispiel 7.

Komponente A: Mischung aus Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid mit Polystyrol (Noryl 731 der Fa. General Electric).

Komponente B: Ppropfcopolymeres aus 100 Teilen des Organopolysiloxans und 50 Teilen Styrol.

Mischtemperatur von A und B: 270°C.

Spritzgußbedingungen für die Herstellung der Prüfkörper: Massetemperatur 280°C, Formtemperatur 110°C.

Die an den Spritzlingen gemäß den Beispielen erhaltenen Meßwerte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Wie aus diesen Werten zu ersehen ist, wird durch den erfindungsgemäßen Zusatz der kautschukelastischen Ppropfcopolymeren auf Basis von Organopolysiloxanen und/oder Silikon-Kautschuken zu den thermoplastisch verarbeitbaren, teilkristallinen Kunststoffen, deren Kerbschlagzähigkeit im Vergleich zu den unmodifizierten teilkristallinen Kunststoffen etwa um den Faktor 3 erhöht, während gleichzeitig der Elastizitäts-Modul der Produkte nur um etwa 10 % absinkt.

Gleiche Ergebnisse werden auch erhalten, wenn man in den Beispielen solche kautschukelastischen Ppropfcopolymeren einsetzt, in denen das Styrol ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Äthylacrylat, n-Butylacrylat und/oder Äthylmethacrylat ersetzt ist.

Tabelle

Bei- spiel	Kerbschlagzähigkeit reine Komponente A kJ/m ² bei			Kerbschlagzähigkeit Mischung A+B kJ/m ² bei			E-Modul reine Komponente A N/mm ² bei		E-Modul Mischung A+B N/mm ² bei
	23°C	-20°C	-40°C	-60°C	23°C	-20°C	-40°C	-60°C	
1 ⁺	5,1	2,9	2,3	1,4	15,6	11,3	9,2	7,3	2270
2 ⁺	2,8	1,6	1,2	0,7	8,3	5,2	4,2	3,8	2630
3	5,0	4,5	4,0	3,1	19,3	17,3	16,8	15,2	2720
4	3,2	2,3	1,8	1,1	10,0	8,0	7,5	6,3	2830
5	4,5	3,0	2,1	1,5	11,8	9,9	9,1	7,8	2450
6	25,0	16,8	10,0	6,4	56,2	48,7	41,2	35,2	1850
7	2,2	1,4	0,7	0,5	5,7	4,5	4,0	2,7	2310

+ gemessen in trockenem Zustand

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.